EFFETS THERMIQUES

DUS

A LA COMPRESSION

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Paul GALOPIN

GENÈVE
IMPRIMERIE F. TAPONNIER, ROUTE DE CAROUGE, 19

1893

EFFETS THERMIQUES

DUS

A LA COMPRESSION

EFFETS THERMIQUES

DUS

A LA COMPRESSION

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Paul GALOPIN

GENÈVE

IMPRIMERIE F. TAPONNIER, ROUTE DE CAROUGE, 19

1893

A Monsieur le Professeur

RAOUL PICTET

Hommage de sincère reconnaissance.

La Faculté des Sciences autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui s'y trouvent énoncées.

Le Doyen de la Faculté,

G. OLTRAMARE.

Genève, le 12 Avril 1893.

PRÉFACE

L'étude des variations de température des liquides soumis à de très fortes pressions, nous a paru devoir donner lieu à quelques observations intéressantes. Nous sommes heureux de les apporter ici comme contribution à l'étude des manifestations de l'énergie intérieure des corps.

Nos chiffres divergent absolument des résultats obtenus jusqu'à ce jour, mais la puissance et la grande précision de nos appareils, sont un élément très considérable de sécurité pour ces nombres, qui n'ont été livrés à la publicité qu'après avoir été contrôlés par de nombreuses expériences.

Dans l'exposé des travaux de physique qui abordent cette question, on pourra se rendre compte des petites pressions auxquelles ces expériences avaient été faites antérieurement.

Une description complète de nos instruments et de la marche de nos expériences fera, du reste, toucher au doigt les difficultés à surmonter pour obtenir un appareil aussi compliqué étanche à 500 atmosphères.

Ces travaux ont été entièrement exécutés dans le laboratoire de M. Raoul Pictet, et sous son habile direction. Qu'il nous soit permis, en cette occasion, de le remercier de son aimable hospitalité et de ses éclairés conseils.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545902_0048

INTRODUCTION

Nous rappellerons très brièvement les quelques notions de thermodynamique nécessaires à la clarté du sujet.

Toute quantité de chaleur existant dans un corps quelconque peut être considérée comme une énergie susceptible à chaque instant, d'un certain travail parfaitement déterminé.

La chaleur sera, de la sorte, ramenée à être la somme d'éléments de mouvement, quoique la température nous permette seule de juger de l'état actuel et moyen de toutes ces vibrations.

Prenons un corps à une température quelconque, d'après ce que nous savons toutes ses molécules sont dans un état oscillatoire qui résulte de plusieurs forces, telles que : cohésion, attractions réciproques, etc., en oscillant, ces masses très petites effectuent un travail qui constitue la chaleur du corps considéré.

Une adjonction de chaleur créera une augmentation dans la somme des travaux et la température montera. Or, l'expérience a démontré qu'un certain travail intérieur pouvait provoquer les mêmes effets, les deux causes restant toujours dans le même rapport.

La chaleur et le travail donnant lieu à des manifestations identiques, l'équivalence a été démontrée. Si l'on fournit à l'unité de poids d'un corps une quantité de chaleur très petite d Q, deux modifications se produiront : l'une, qui constitue le travail extérieur p d v, l'autre le travail intérieur d U (p pression, v volume. U fonction de p et de v).

$d\,Q = A\,(p\,d\,v + d\,U)$ A = équivalent calorifique du travail.

Différentiant U par rapport à p et à v, on peut poser :

$$\frac{d\,U}{d\,p} = X\ (1) \text{ et } \frac{d\,U}{d\,v} = Z\ (2)$$

$$d\,U = X\,d\,p + Z\,d\,v\ (3)$$

d'où :

$$d\,Q = A\,[X\,d\,p + (Z + p)\,d\,v]\ (4).$$

Si l'on pose ;

$$Z + p = Y\ (5)$$

$$d\,Q = A\ (X\,d\,p + Y\,d\,v)$$

X et Y étant fonctions de p et de v,

nous différentions par rapport à p la relation (5) :

$$\frac{d\,Z}{d\,p} + 1 = \frac{d\,Y}{d\,p}$$

$$\frac{d\,Y}{d\,p} - \frac{d\,Z}{d\,p} = 1\ (6).$$

D'autre part, l'équation (3) étant une différentielle exacte, elle peut être écrite sous la forme :

$$\frac{d\,X}{d\,v} = \frac{d\,Z}{d\,p}\ (7)$$

Substituant dans (6) nous arrivons à la relation :

$$\frac{d\,Y}{d\,p} - \frac{d\,X}{d\,v} = 1.$$

Cette équation porte le nom de *première équation fondamentale*, elle a été établie pour la première fois par Clausius.

Le principe de Carnot nous dit d'autre part que :

$$\frac{d\,Q}{T} = d\,\mu.$$

μ étant fonction des deux variables. T température absolue.

On voit, d'après ces deux formules, que la chaleur et la température d'un corps sont directement liées au volume et à la pression.

Nos expériences ont consisté à rechercher l'influence d'une forte pression sur les liquides brusquement comprimés à 500 atmosphères. Cette partie de la physique expérimentale a été peu explorée et offre encore un vaste champ de recherches. Plusieurs auteurs, dont nous analyserons les travaux plus loin, ont abordé la question ; leurs conclusions ne correspondent guère avec nos résultats ; les appareils dont ils disposaient ne leur avaient du reste pas permis de dépasser 20 atmosphères.

On peut calculer, par l'application des deux principes de thermodynamique, l'élévation de température que la théorie mécanique de la chaleur prévoit à toute température pour chaque liquide à la pression de 500 atmosphères.

Nous devons à l'obligeance de M. le Professeur Cailler, la démonstration qui suit.

Si l'on prend t (température absolue) et p comme variables et qu'on désigne par la lettre E l'équivalent mécanique de la chaleur, inverse de A, nous aurons :

$$E\,d\,Q = p\,d\,v + d\,U$$

équation qu'on peut écrire en mettant les variables en évidence

$$E\,d\,Q = \left(\frac{d\,U}{d\,p} + p\,\frac{d\,v}{d\,p}\right) d\,p + \left(\frac{d\,U}{d\,t} + p\,\frac{d\,v}{d\,t}\right) d\,t.$$

En outre, d'après le 2me principe, le quotient de d Q par t devant être différentielle exacte, on a identiquement :

$$\frac{d}{d\,t}\,\frac{1}{t}\left(\frac{d\,U}{d\,p} + p\,\frac{d\,v}{d\,p}\right) = \frac{d}{d\,p}\,\frac{1}{t}\left(\frac{d\,U}{d\,t} + p\,\frac{d\,v}{d\,t}\right)$$

Calcul fait il reste :

$$\frac{d\,U}{d\,p} + p\,\frac{d\,v}{d\,p} = -\,t\,\frac{d\,v}{d\,t}$$

moyennant quoi l'expression d Q devient :

$$E\,d\,Q = \left(\frac{d\,U}{d\,t} + p\,\frac{d\,v}{d\,t}\right) d\,t - t\,\frac{d\,v}{d\,t}\,d\,p$$

Le coëfficient de d t représente, en unités mécaniques, la chaleur spécifique à pression constante ; si l'on désigne par la lettre C, cette quantité rapportée aux unités habituelles, l'égalité précédente s'écrira sous la forme :

$$E\,d\,Q = E\,C\,d\,t - t\,\frac{d\,v}{d\,t}\,d\,p$$

Lorsqu'on fait une compression brusque ou adiabatique d Q = O et l'égalité générale nous donne :

$$d\,t = -\frac{A\,t}{C}\,\frac{d\,v}{d\,t}\,d\,p$$

Or, on confond généralement d t avec l'accroissement de la température Θ, d p avec celui de la pression P ; quant à $\frac{d\,v}{d\,t}$ il représente le coëfficient de dilatation à pression constante α, multiplié par le volume v_0 qu'occupe le liquide à la pression p et à la température de 0 degrés centigrades ; ou si δ est la densité du liquide, c'est-à-dire l'inverse du volume spécifique dans les mêmes conditions de température et de pression

$$\alpha = \delta\,\frac{d\,v}{d\,t} \quad \text{et} \quad \frac{d\,v}{d\,t} = \frac{\alpha}{\delta}$$

La formule devient alors

$$\Theta = \frac{\alpha\,t\,P}{431\,C\,\delta}$$

Il est clair qu'il n'y aura pas lieu d'ordinaire de considérer la variation de δ avec la pression, étant donnée l'incompressibilité presque complète des liquides même pour de fortes pressions, Pour l'eau, par exemple, on supposera $\delta = 1$.

HISTORIQUE

Sir William Thomson, en utilisant les deux principes fondamentaux, a déterminé, théoriquement, les variations de température provoquées sur ces liquides brusquement comprimés.

Il est arrivé à cette même formule :

$$\Theta = \frac{\alpha P t}{E c \delta}$$

Θ Variation de température en degrés.

α Coëfficient de dilatation.

P Pression.

E Equivalent mécanique de la chaleur.

c Chaleur spécifique du liquide comprimé.

δ Densité.

Or, pour vérifier cette formule, il convient de revenir aux équations différentielles dont l'intégration a fourni l'expression finie Θ.

En suivant la marche des calculs du Mémoire de M. le prof. A. Cornu (1), on obtient pour l'eau :

$$d t = \frac{t \alpha v}{E c} d p.$$

c étant la chaleur spécifique sous pression constante.

Si la variation de pression constante est grande, il faut inté-

(1) *Journal de physique*, 1873, t. II, p. 41.

grer l'expression ci-dessus, mais cette intégration ne peut se faire que si l'on connaît simultanément les variations de c et de $\varkappa$.

Dans l'équation précédente, la signification de $\varkappa$ est :

$$\varkappa = \frac{1}{v}\,\frac{d\,v}{d\,t} \quad \text{d'où} \quad \varkappa\, v = v_0\,\frac{d\left[\frac{v}{v_0}\right]}{d\,t}$$

Sous cette forme, on peut utiliser les formules numériques, données par l'*Annuaire du bureau des longitudes ;* à condition, toutefois, de connaître les valeurs numériques $\frac{d\,v}{d\,t}$ en fonction de t.

Nous avons l'intention de déterminer la valeur de Θ pour tous les liquides entre — 200 et + 200 et cela pour des variations brusques de 1000 atmosphères.

Avant de donner nos premiers résultats, il nous paraît utile de donner quelques détails sur la manière dont cette question a été traitée antérieurement.

Regnault (1) a réservé un chapitre spécial à l'élévation de la température de l'eau soumise à une compression brusque, ceci dans son *Mémoire sur la compressibilité des liquides*, publié par l'Académie des Sciences en 1847. Il s'exprime en ces termes :

« Nous aurons besoin de connaître, dans un des mémoires suivants, la chaleur qui se dégage par la compression de l'eau, ou plutôt de savoir si cette quantité est assez notable pour qu'il soit nécessaire d'y avoir égard. On sait que les expériences qui ont été faites jusqu'ici ont prouvé que cette quantité était à peine sensible. L'expérience que je vais décrire, exécutée par des moyens différents, conduit à un résultat semblable. »

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences* de Paris, année 1847, t. XXI, p. 462.

Regnault donne ensuite la description de l'appareil avec lequel il opère :

Une pile thermoélectrique, communiquant avec un galvanomètre dont l'aiguille peut signaler un changement de température de $\frac{1}{64}$ de degré, est placée dans un vase où l'on comprime le liquide à 10 atmosphères. Après de nombreuses expériences, il conclut de la manière suivante :

« La chaleur dégagée par une pression subite de 10 atmosphères sur l'eau est incapable d'élever sa température de $\frac{1}{50}$ de degré centigrade. »

Colladon et Sturm (1) ont fait la même observation au courant de leurs expériences ; ils n'avaient opéré que jusqu'à 10 atmosphères.

Voici, d'autre part, la démonstration théorique destinée à calculer l'élévation de température pour tous les liquides, communiquée par William Thomson (2) en 1856 à l'Académie royale de Londres le 18 juin :

« Sur l'altération des températures accompagnant les changements de pression sur les fluides. »

« Un liquide étant à la température t et à la pression p, on l'expose aux quatre transformations suivantes :

1° Compression adiabatique de p a $p + \omega$;

2° Maintenir la pression à $p + \omega$ jusqu'à ce que la température soit arrivée à $t + dt$;

3° Laisser retomber la pression à p ;

4° Laisser retomber la température à t.

(1) *Annales de physique et de chimie*, année 1827, vol. 36, IIe série, p. 113 et 225.

(2) *Procedings of Royal Society*, 1856-1857, vol, 8, p. 564.

Après la quatrième transformation, le liquide se trouve dans les mêmes conditions physiques qu'au début, mais comme on le verra dans les considérations suivantes, une certaine transformation de travail en chaleur ou de chaleur en travail a été effectuée.

Dans deux de ces opérations le liquide augmente de volume et dans les deux autres il se contracte de la même quantité. Si la pression était uniforme pendant ces quatre opérations, il n'y aurait ni gain ni perte de travail. Mais comme la pression est plus grande de ω pendant l'opération (2) que pendant l'opération (4), et qu'elle s'élève pendant (1) de la même quantité qu'elle ne s'abaisse pendant (3), il y aura dans le cycle entier une quantité de travail ω d v faite par l'expansion du liquide, d v étant l'augmentation de volume valeur infiniment rapprochée de celle de l'expansion du fluide pendant la transformation (2) ou de sa contraction pendant (4).

Posons

$$\frac{d\,v}{d\,t} = e$$

Le volume étant = 1, le travail sera ω e d t.

Le cas d'un liquide tel que l'eau au-dessous de 39,01 Fahrenheit, qui se contracte sous pression constante par une élévation de température, nous donnera naturellement des valeurs négatives, e devenant lui-même négatif.

Le liquide étant revenu dans les conditions physiques primitives à la fin du cycle, la source de laquelle le travail a été ainsi gagné doit être la chaleur ; de plus, les transformations du cycle sont reversibles en vertu du principe de Carnot. Appelons δ l'excès de la température d'arrivée à la fin de (2) sur celle de départ, et μ

la fonction de Carnot. Le travail fourni par la chaleur sera égal à

$$\mu\ \delta.$$

Quand le fluide abandonne sa chaleur pendant la transformation (4), la température baisse de $t + d\,t$ à t et peut être regardée comme ayant en moyenne la température $t + \frac{1}{2}\ d\,t$. D'autre part, pendant la transformation (2), la température s'élève de ce qu'elle était à la fin de (1), soit à une température plus haute de $d\,t$, restant donc pendant la transformation à une température moyenne de $\frac{1}{2}\ d\,t$, dépassant celle de (1). Ainsi, la température moyenne pendant la deuxième transformation dépasse celle de la (4) de toute la température acquise pendant l'opération (1). Si nous appelons cette dernière quantité δ et si $k\,d\,t$ est la quantité de chaleur pendant (2), le gain de chaleur pendant le cycle entier doit être égal à

$$\mu\ \delta\ k\ d\ t$$

et nous aurons

$$\mu\ \delta\ k\ d\ t = \omega\ e\ d\ t$$

ou

$$\delta = \frac{e}{\mu\ k}\ \omega$$

formule dans laquelle

δ = élévation en degré ;

e = coeff. dilatation ;

ω = différence de pression ;

k = capacité calorifique ;

μ = constante Carnot.

Si t est la température absolue et J l'équivalent mécanique de la chaleur, on pourra poser

$$\delta = -\frac{t\,e}{J\,k} - \omega$$

ou, d'après notre notation

$$\Theta = \frac{\alpha\, t\, P}{E\, c}$$

En parcourant cette démonstration et en comparant la formule qui la termine avec nos résultats, on verra qu'elle n'est pas exacte.

Thomson fait suivre son raisonnement d'une table calculée théoriquement et qui donne les variations pour 10 atmosphères de l'eau et du mercure à diverses températures :

Température	Eau	Mercure
0	0,05 degré	0,26
3°95	0	0,264
10	0,06	0,27.

Pour l'eau nous avons trouvé à 0,4 degré pour 500 atmosphères, 0,20, ce qui représenterait 0,004 pour 10 atmosphères ; au 0 exact, nous aurions trouvé en suivant notre courbe de résultats à peu près 0,003. Outre cela, comme on le verra, nos chiffres suivent une loi de progression parfaitement déterminée de 0 à 10 degrés, en croissant continuellement.

Pour le mercure, sauf au 0 où l'élévation observée se rapproche sensiblement de la valeur calculée, toutes les observations dépassent de beaucoup les prévisions de la théorie.

Depuis la publication du travail de Thomson, Joule a repris la question au point de vue expérimental (1). Depuis lors, les

(1) *Philosophical Transactions.* p. 133, 2 nov. 1859.

auteurs qui traitent le sujet citent le travail de M. Joule comme étant le seul existant postérieurement à celui de Regnault. Après avoir analysé la théorie de Thomson, il donne une table dans laquelle figure une température négative prévue par la théorie ; voici du reste ses appréciations :

« M. le professeur Thomson a donné une table de résultats théoriques pour la compression de l'eau et du mercure, ces résultats étant édifiés sur une théorie absolument certaine, l'exactitude de cette table ne peut pas être contestée, néanmoins il nous a paru intéressant de communiquer les chiffres obtenus par nos expériences sur le dit sujet. Les seules expériences faites sur cette question sont celles de Regnault ; il a ajouté à ses Mémoires sur la compressibilité des liquides une note traitant de la chaleur dégagée par la compression de l'eau. La méthode employée par ce grand physicien, quoique très délicate, est la même que celle que j'ai adoptée. » Suit une description d'appareils déjà connus.

Joule décrit ensuite la marche de ses expériences et relate que la durée de la vague n'est que de 40 secondes ; à ce moment l'effet thermique est maximum. Son appareil n'est pas rigide, il doit donc introduire dans ses résultats une certaine correction pour rendre ses chiffres exacts.

Pression	Température	Observée	Calculée
26,19	1,20	— 0,0071	— 0,0083
»	5,00	+ 0,0021	+ 0,0044
»	11,69	+ 0,0197	+ 0,0205
»	30	+ 0,0563	+ 0,0544
16,17	31,37	+ 0,0353	+ 0,0394
»	40,40	+ 0,0476	+ 0,0450

Tous les ouvrages de physique, en parlant de ces nombres,

tirent la déduction que l'accord entre l'expérience et la théorie est satisfaisant ; ils remarquent, en particulier, que le changement de signe prévu à 4° a en effet lieu et que l'eau se refroidit lorsqu'on la comprime entre 0 et 4°.

Nos expériences prouvent précisément le contraire. En 1864 (21 mars) (1), les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de Paris publient une note de M. Dupré, qui conteste l'exactitude de la formule de Thomson. Nous en reproduisons quelques passages, bien qu'il n'attaque pas la formule dans une tendance qui fasse prévoir nos résultats pour l'eau :

« Rectification de la formule de Thomson pour calculer les changements de température que produit une compression ou une expansion avec travail complet. »

« Lorsqu'un corps également pressé en tous sens subit un accroissement de pression, son volume diminue et la chaleur dans laquelle se transforment le travail mécanique interne et le travail externe produit l'élévation de température ; le principe de l'équivalence donne donc la relation

$$(1) \quad E\,c\,dt = p\,dv - \frac{d\varphi(v_t)}{dv}\,dv - \frac{d\varphi(v_t)}{dt}\,dt$$

E = équivalent mécanique de la chaleur ;
p = la pression ;
t = la température ;
c = la capacité vraie à la température t ;
v = le volume du kilogramme en mètres cubes ;
φ = fonction servant à exprimer le travail interne.

(1) 1864, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 21 mars, vol. 58, p. 539.

Substituant les valeurs des dérivées partielles de φ, on obtient :

$$(2) \qquad dt = \frac{(1+\alpha t)\,\alpha'\,\beta\,v}{E\,c'\,\alpha\,\beta - 103333\,(1+\alpha t)\,\alpha'^{2}\,v}\,dp$$

α = 0,003645 constante fondamentale de la théorie mécanique de la chaleur ;

β = coefficient de compressibilité ;

α' = coefficient de dilatation.

c' = capacité à pression contante à t degrés.

Si l'on suppose le travail interne à volume constant négligeable, on trouve :

$$(3) \qquad dt = \frac{(1+\alpha t)\,\alpha'\,v}{E\,c\,\alpha}\,dp$$

cette formule plus simple qu'on peut appliquer au mercure et non à l'eau diffère de celle de Thomson en ce qu'au dénominateur on trouve la capacité vraie au lieu de la capacité à pression constante employée par le savant anglais ».

M. Dupré termine en disant que l'équation indiquerait dans ce cas une variation de température plus grande de $\frac{1}{10}$ que celle donnée par Thomson.

Dans une note postérieure, M. Dupré (1) n'ayant pas eu connaissance d'une réponse envoyée par Thomson à l'Académie, l'accuse d'avoir reconnu que sa formule était fausse en ne donnant pas de nouvelle justification ; elle est, dit-il, « abandonnée par son auteur ».

Thomson envoie alors une seconde lettre dans laquelle, comme on va le voir, il explique la cause de son silence (2) :

« M. Dupré a donné sans démonstration une formule pour le changement de température produit dans un fluide par un chan-

(1) *Comptes rendus*, 1864, 12 septembre, vol. 59, p. 490.

(2) *Comptes rendus*, 1864, 24 septembre, vol. 59, p. 705.

gement de pression infiniment petit qui différait de celle que j'avais donnée précédemment sur le même sujet. M. Dupré conclut de cette contradiction que mon résultat était incorrect... On ne doit regarder aucun savant comme ayant abandonné une formule ou une théorie qu'il a publiée à une époque quelconque, à moins qu'il n'y ait ensuite explicitement renoncé ; une démonstration, une fois imprimée est, si elle n'est pas retirée, la réponse de son auteur contre toutes attaques.

Dans la même note, M. Dupré donne une investigation dans laquelle il accuse, sans exception, ceux qui l'ont précédé, d'avoir fait une faute dans le calcul différentiel du sujet. Au nom de M. Clausius et de M. Rankine, et en mon nom, je crois que je peux dire avec certitude qu'une telle erreur serait impossible à aucun de nous. »

Thomson ajoute que M. Dupré n'a trouvé qu'une formule identique à l'une de celles publiées par lui-même. La contradiction disparaîtrait lorsqu'il expliquerait sa notation.

La discussion en est restée là ; on voit qu'aucun de ces messieurs n'avait étudié l'étude des perturbations internes amenées par de grandes pressions. Les variations imprévues dues aux changements de signe de α pour le cas de l'eau entre 0 et 4 degrés suivant l'étendue de la pression n'a pas été prévue non plus par les autres auteurs ni par les résultats enregistrés par la physique expérimentale.

Description des appareils

L'appareil comprend cinq parties distinctes constituant chacune un organe particulier et remplissant une fonction spéciale.

Ce sont :

1° La pompe à compression ;

2° Le cylindre fermé destiné à contenir le liquide en expérience : « Le Piezomètre » ;

3° Le calorimètre ;

4° Les thermomètres ;

5° Les appareils frigorifiques.

a/ La pompe à compression, destinée à soumettre le liquide à la pression de 500 atmosphères, sort des ateliers de M. Ducretet à Paris, et se trouve construite sur le modèle assez généralement répandu dans les laboratoires (v. Pl. 1).

Le fait de son absolue « étanchéité » jusqu'à 1000 atmosphères est remarquable. Les joints sont tous en cuir épais et l'herméticité ne s'obtient que par de très longs essais.

La pompe, amorcée avec de l'eau, doit toujours être sous pression. Les cuirs s'imprègnent alors, et en utilisant petit à petit les vis à compression, le manomètre peut rester fixé à 500 atmosphères pendant plusieurs jours.

Le manomètre, réglé par comparaison à celui de la tour Eiffel, mérite d'être signalé.

Les soupapes sont en caoutchouc durci, et le corps de l'instrument en cuivre ; sa masse est très considérable pour résister.

Quoique spécialement construite en vue d'un amorçage par l'eau, tout autre liquide, dont le poids spécifique est inférieur à celui des soupapes, et qui n'attaque pas le corps de pompe, peut lui être substitué. Ainsi, nous avons pu remplacer l'eau par l'alcool et le chloroforme.

Cette dernière facilité nous a permis d'évincer toutes les perturbations qu'aurait entraîné un mélange, au moment de la compression, de l'eau avec le liquide en expérience dans le piézomètre.

b/ Le piezomètre (voir pl. 2 avec explications), est l'appareil dans lequel se trouvera le liquide au moment de l'expérience ; il devra résister à de très fortes pressions. Voici comment il a été construit :

Un bloc d'acier des plus purs et des plus résistants (A), a été tourné pour être rendu cylindrique extérieurement, puis perforé ensuite suivant son axe dans presque toute sa longueur ; les parois du cylindre creux ainsi obtenu seront très résistantes et rigides.

Plusieurs de ces tubes n'ayant cependant pas pu résister à ces énormes pressions, ils ont dû être remplacés. Nous nous sommes alors adressés à une des principales fonderies de Berlin, qui a pu nous livrer un métal absolument irréprochable, résultat d'une fonte spéciale faite à notre intention. Mille atmosphères n'ont pas provoqué de rupture.

Un des côtés du piézomètre est fermé, la perforation n'ayant pas été complète ; l'autre est muni d'une bride pourvue d'un cuir qui permet d'établir un joint hermétique. La contrebride porte un tube cylindrique d'acier (B) qui, l'appareil fermé, occupe l'axe du premier cylindre dans toute sa longueur ; il est destiné à recevoir le thermomètre qui donne les températures.

Ce petit tube central a $6^{m},9$ de diamètre; six gros boulons d'acier réunissent les deux brides.

La contrebride reçoit, outre ce tube central, un ajustage qui met l'espace annulaire compris entre les deux tubes d'acier en communication avec la pompe, ceci par un tube en cuivre de $1,9^{mm}$ de diamètre.

Tout le piézomètre se placera dans le calorimètre (pour l'ensemble, voir pl. 1).

c/ Le calorimètre (voir pl. 3) est de grandes dimensions et possède quatre enveloppes cylindriques en cuivre, poli pour diminuer le rayonnement. La partie extérieure est de 95^{cm} de hauteur sur 45^{cm} de diamètre. A l'intérieur de cette première enveloppe, on en trouve une seconde de 90^{cm} de hauteur sur 30 de diamètre. Elle repose sur la première par son rebord doublé en caoutchouc, mauvais conducteur de la chaleur.

Une disposition analogue à celle-ci, mais passablement plus petite, constitue un second calorimètre à double enveloppe qui se place dans le premier. Il est suspendu par des cordes, et aucune autre communication conductrice n'existant, l'isolement est parfait.

Les effets du rayonnement sur le centre de l'appareil ont été scrupuleusement observés en faisant des séries d'expériences ; ils sont absolument négligeables, vu la courte durée de chaque observation.

Douze heures étaient nécessaires pour obtenir une température égale en A B C D (pl. 1) en rendant celle de A constante.

Nous décrirons, dans le chapitre intitulé *Marche des expériences*, le procédé que nous avons employé pour établir rapidement une température de départ, pour nos observations.

d) Les thermomètres sont au nombre de douze :

6 gradués en dixièmes de 0 à + 100 degrés et

6 » » 0 à — 100 »

Les premiers sont à mercure, les autres à alcool.

Ils ont tous été fabriqués à la Physikalisch-Technische Reichsanstalt de Charlottenbourg, près Berlin. Cet établissement, dirigé par M. le professeur Helmolz, ne met en circulation que des instruments de haute précision. Pour en donner une idée, nous reproduirons l'une des tables de corrections qui accompagnait chacun des thermomètres :

A 0° pas d'erreur sensible ;

A 20° » »

A 40° 0,01 à ajouter à la lecture ;

A 60° pas d'erreur sensible ;

A 80° 0,02 à ajouter à la lecture ;

A 100° 0,03 » »

Cette table d'erreur, construite par comparaison avec les résultats du thermomètre à hydrogène, montre l'exactitude avec laquelle la division a été faite.

Six de ces thermomètres ont un mètre de longueur ; la graduation n'en occupe que la moitié supérieure ; elle pourra donc rester entièrement en dehors du calorimètre tout en permettant au réservoir de donner des températures intérieures. Il en est deux dans le nombre qui, devant être introduits dans le tube intérieur du piézomètre, sont d'une grande délicatesse.

Leur diamètre n'est que de 6,9^{mm}, sur toute la longueur des 50^{cm} inférieurs qui n'ont pas de graduation.

Les lectures se faisant au moyen l'une loupe, nous obtenons très aisément les centièmes de degrés.

Les appareils frigoriques dont M. le professeur Pictet a donné

une description détaillée dans les comptes rendus de la Société de Physique de Berlin, année 1891, permettent de maintenir un corps en observation à une température quelconque entre + 20 et — 210.

Trois cycles dérivés les uns des autres arrivent à ce résultat en trois étapes au moyen de liquides volatils. Deux grands cylindres à double enveloppe constituent les enceintes destinées aux expériences.

Détermination de la constante du Piézomètre

Les valeurs lues au thermomètre central ne correspondent pas aux valeurs vraies de Θ. L'acier des deux cylindres absorbe ou fournit de la chaleur. Pour obtenir Θ en degrés, un cylindre identique à celui qui nous sert a été construit et coupé. Les manchons qui entourent la masse liquide dans les abords du réservoir du thermomètre ont pu, de la sorte, être pesés. Nous avons déterminé le poids de l'eau contenue entre les deux cylindres ainsi tronqués ; leur poids total, et, de la sorte, la constante de l'instrument.

Chaque lecture sera multipliée par la constante pour avoir la valeur de Θ que l'on obtiendrait en compressant le liquide dans une enceinte à parois *rigides* et infiniment minces. Elle variera pour chaque liquide, étant fonction de la densité.

Par le moyen de nombreux essais, nous avons pu nous convaincre que la compression de l'acier du tube central et la dis-

tension des parois extérieures ne perturbent nullement les lectures du thermomètre et n'entraînent aucune erreur systématique. Les parois agissent jusqu'à 500 comme un corps inerte.

En effet, le tube A en acier, qui contient le liquide, ne se dilate pas au moment de l'expérience. Une double enveloppe E (pl. 2) nous a permis de nous en assurer. L'espace entre A et E a été rempli d'eau jusqu'en F, tube capillaire compris, le volume n'a pas diminué au moment de l'expérience.

Pour voir si le tube central se contracte en étant comprimé, nous avons fait la même expérience au moyen d'un tube capillaire placé en G. H étant fermé, les essais nous ont prouvé que les deux parois étaient rigides.

Ce fait est très important, car l'acier aurait, dans le cas contraire, donné lui-même naissance à des effets thermiques dus à l'élasticité qui auraient troublé nos expériences.

Voici la marche de calculs suivie pour la détermination de la constante pour l'eau :

Poids de l'eau :

170,250 gr.

Chaleur spécifique 1.

Poids total de l'acier :

756,8

Chaleur spécifique de l'acier :

0,1174

Pour monter de 1 degré l'eau emploiera :

0,170250 calorie.

L'acier : 0,088483 »

Le tout : 0,258733

Les lectures ne représentent donc qu'une fraction $\frac{170250}{258733}$

de ce qu'elles devraient être en réalité ; il faudra donc les multiplier par l'inverse, soit pour l'eau, 1,52.

Pour les autres liquides, nous avons fait le même calcul et avons trouvé :

Pour l'alcool	2,59
Pour le chloroforme	2,50
Pour le mercure	2,13

Marche des Expériences

La pompe étant absolument étanche, le piézomètre est ouvert pour être rempli du liquide. Toutes les précautions sont prises pour éviter l'introduction de bulles d'air, puis la contrebride est placée pour recevoir les boulons. Une difficulté assez grande se présente alors, celle du serrement égal de chaque vis. En effet, très souvent l'une d'elles, se trouvant supporter un effort plus grand que les autres, s'est brisée pendant l'expérience. D'autre part, le profil du cylindre étant dentelé sur la surface qui reçoit le cuir de fermeture, la force de deux hommes réunis est nécessaire pour enchâsser les deux surfaces (lettre I, planche II).

Ces deux circonstances rendent cette opération fort difficile.

La communication est établie entre le piézomètre, la pompe et tout l'appareil ; les annexes ayant été également remplies de liquide, l'herméticité complète est obtenue. Le calorimètre et le piézomètre doivent être alors amenés séparément à la température à laquelle on désire opérer.

Pour le calorimètre, un jeu de siphons nous permet d'introduire de l'eau, à toutes les températures voulues, dans les différents espaces A B C D (planche I).

Nous donnons ainsi naissance à de nombreuses vagues dont nous pouvons suivre les variations par les cinq thermomètres répartis dans l'appareil.

Le piézomètre est dans un bain, le thermomètre central nous donne sa température.

Nous avons à notre disposition continuelle un jet de vapeur et de l'eau à 0, ce qui facilite beaucoup ces tâtonnements, et, de fait, nous sommes généralement à même d'entrer en expériences en trois ou quatre heures, nos six thermomètres marquant exactement le même degré.

Une fois le piézomètre en place, et tous les thermomètres d'accord, les diverses températures sont enregistrées, et quelques coups de piston font monter la pression à 500 atmosphères; le thermomètre central accuse immédiatement une vague.

L'élévation maximum est atteinte en un certain nombre de minutes, qui varie suivant chaque liquide, mais qui est toujours le même pour chacun d'eux, quelle que soit la température de départ.

La soupape de décharge est alors ouverte et une vague inverse se produit. Les mesures de Θ sont ainsi très exactes ; les thermomètres en D ne variant pas sensiblement. Des courbes ont été construites avec les lectures qui se font toutes les quinze secondes. Les abscisses sont représentées par des intervalles de 15 secondes et les ordonnées par des dixièmes de degré.

Nos recherches ont porté sur quatre liquides tout à fait purs : l'*Alcool*, le *Mercure*, l'*Eau* et le *Chloroforme*.

Eau [1]

Nous nous sommes occupés en tout premier lieu de l'eau, pensant qu'aux environs de 4 degrés elle présenterait des anomalies curieuses. D'après la formule de Thomson, nous aurions dû trouver entre 0 et 4 degrés les valeurs négatives par le fait du changement de signe de α au maximum de densité.

Voici le tableau des résultats obtenus dans cinquante séries d'observations entre 0 et 10°, la pression ayant toujours été de 500 atmosphères :

	(Constante 1,52)
Degrés	Θ
0,4 à 0,7	0°,20
1	0,26
2	0,27
2,5	0,29
3	0,33
3,9	0,36
4	0,36
5	0,43
8	0,52
10	0,59

Ces chiffres confirment le travail de M. Amagat (2).

---

(1) Un extrait de ce travail a paru dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 27 juin 1892, t. 114, p. 1525.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, année 1887, t. 104, p. 1159.

« J'ai poussé, dit-il, mes expériences de compression sur l'eau jusqu'à 3200 atmosphères, comme limites de température j'ai opéré depuis 0 jusqu'à 50°.

Voici les résultats :

A 200 atmosphères, le maximum de densité de l'eau a rétrogradé vers 0 et l'a presque atteint ; il paraît situé entre 0 et un demi-degré.

A 700 atmosphères il n'y a plus de maximum de densité au-dessus de 0 ; la forme des courbes indique nettement qu'entre 200 et 700 atmosphères il a passé au-dessus de 0.

Il résulte de cette situation que, dans l'état actuel des connaissances de l'eau, on ne peut calculer l'intégrale complète de Θ pour de grands écarts de P.

Nous voyons, par les chiffres obtenus pour Θ, que jusqu'à 0, la compression de l'eau entraîne toujours une élévation de température, même lorsque l'on fait monter la pression lentement.

Nous n'avons pas observé de renversement de la courbe au début de la compression. Il s'ensuit que *dès l'origine*, en comprimant de l'eau au-dessous de 4°, l'élévation de la pression fait baisser la température à laquelle, pour cette pression, se trouve le maximum de densité.

Cet abaissement est suffisant pour que, au lieu de Θ négatif on ait Θ positif. Ce fait nous a paru digne d'attention, car il montre combien il serait dangereux d'appliquer ici la formule de Thomson sans lui faire subir par l'intégration finie la correction nécessaire.

Ces expériences montrent également que le point de congélation de l'eau correspond à peu près avec la température de son maximum de densité sous de fortes pressions.

De 0 à 10°, les valeurs de Θ croissent rapidement ; elles permettent de vérifier les rapports entre d v et d p en fonction de t.

La durée de la vague ascendante est la même que celle de la vague de descente soit de deux minutes.

Les trois autres liquides ont été obtenus par la cristallisation à basse température ; leur pureté est donc absolue. L'élévation de température se fait en trois minutes. L'alcool et le chloroforme reviennent en 1 ½ minute à la température de départ dès que la pression est ôtée ; ils la dépassent même et le liquide s'abaisse à une température inférieure à celle-ci. Au moment de la lecture la plus basse, trois minutes se sont écoulées depuis le moment où la pression a été supprimée. Les deux vagues s'opèrent donc dans le même temps.

Alcool

		(Constante 2,59)
Degrés	Elévation de t	Θ
0	3,01	7,796
1	3,28	8,495
2	3,10	8,029
8	3,80	9,042
9	3,83	9,919
12	3,95	10,230
13	3,97	10,282
17	3,90	10,101
18	3,87	10,020
20	3,96	10,256

Les élévations sont, comme on le voit, assez considérables. La chute de la température dépasse le point de départ de 0,81 degré, ce qui correspond à une différence réelle pour le liquide, de 2,097.

Mercure

		(Constante 2,13)
Degrés	Elévation de t	Θ
0	0,45	0,956
0,5	0,51	1,066
1	0,45	1,001
1,5	0,50	1,065
2	0,49	1,033
2,5	0,47	1,011
3	0,45	0,958
5	0,48	1,022
9	0,51	1,086
10	0,55	1,171
15	0,56	1,235

Comme pour l'eau, la courbe ne dépasse pas l'axe des minutes, la vague de descente n'est pas absolument symétrique à la première, elle se rapproche de la ligne droite.

Chloroforme

Degrés	Elévation de t	(Constante 2,5) Θ
0	4,12	10,3
1	4,27	10,67
3	4,27	10,67
4	4,40	11,00
9	4,85	12,12
10	4,72	11,78
13	4,53	11,02
14	4,25	10,62
15	4,11	10,27
20	4,81	12,02
25	4,82	12,05

Abaissement de température de 1,03 degrés observée après la chute, valeur réelle pour le liquide de 2,58 degrés.

Nous avons fait, outre cela, trois séries d'observations aux basses températures.

Voici les résultats obtenus :

Degrés	Elévation de t	Θ
— 60	3,48	8,70
— 40	3,51	8,77
— 10	4,10	10,28

Nous donnons à la fin de notre travail une table complète des résultats détaillés obtenus pour l'eau, et des moyennes calculées pour chaque degré.

La même manière de procéder a été employée pour la détermination de toutes les valeurs de Θ qui figurent dans les tableaux relatifs à d'autres liquides. Nous publions ces chiffres pour que l'on puisse se rendre compte de la régularité des résultats.

Dans les deux colonnes de gauche figurent les minutes et les secondes auxquelles les lectures ont été faites (abscisses des courbes de la planche 4). Les températures de départ sont soulignées à la première minute ; la pression a été chaque fois introduite dans l'intervalle des premières 15 secondes ; l'ascension se manifeste de suite.

Chaque température donnée dans nos tableaux comprend cinq séries d'expériences pour lesquelles une valeur moyenne de Θ a été déterminée.

EXPÉRIENCES SUR L'EAU

Vagues ascendantes [1]

Minutes	Secondes	I	II	III	IV	V	Moyenne des 5 valeurs de Θ [2]
1	00	**0,40**	**0,50**	**0,70**	**0,65**	**0,64**	
	15	0,45	0,52	0,75	0,67	0,66	
	30	0,50	0,54	0,78	0,70	0,68	
	45	0,55	0,59	0,80	0,72	0,70	De 0,4 à 0,7 degrés.
2	00	0,55	0,60	0,80	0,71	0,75	Θ = 0,13.
	15	0,58	0,60	0,80	0,71	0,77	
	30	0,59	0,60	0,80	0,72	0,77	
	45	0,59	0,60	0,80	0,74	0,77	
3	00	**0,59**	**0,60**	**0,80**	**0,74**	**0,77**	
1	00	**0,90**	**0,94**	**0,93**	**0,96**	**1,00**	
	15	0,92	0,97	1,02	0,98	1,03	
	30	0,95	0,93	1,08	1,00	1,07	
	45	0,97	1,10	1,09	1,02	1,09	Environ de 1 degré.
2	00	1,02	1,10	1,10	1,10	1,14	Θ = 0,17.
	15	1,10	1,10	1,10	1,10	1,14	
	30	1,11	1,11	1,10	1,12	1,14	
	45	1,11	1,11	1,10	1,12	1,14	
3		**1,11**	**1,11**	**1,10**	**1,12**	**1,14**	

(1) Les vagues descendantes étant identiques aux ascendantes, n'ont pas été reproduites ici. (Pour s'en rendre compte, voir la courbe pour l'eau, Planche IV.

(2) Les températures de départ et d'arrivée sont soulignées, avant la multiplication par la constante du piézomètre.

EXPÉRIENCES SUR L'EAU (Suite)

Vagues ascendantes

Minutes	Secondes	I	II	III	IV	V	Moyenne des 5 valeurs de Θ [1]
1	00	**1,80**	**1,81**	**1,80**	**2,33**	**2,35**	
	15	1,85	1,87	1,90	2,38	2,39	
	30	1,92	1,92	1,92	2,44	2,45	
	45	1,94	1,95	1,94	2,50	2,50	Environ de 2 degrés.
2	00	1,95	1,97	1,95	2,51	2,50	Θ = 0,18.
	15	1,98	1,99	1,96	2,52	2,51	
	30	1,98	2,00	1,98	2,52	2,51	
	45	2,00	2,00	1,99	2,52	2,51	
2		**2,00**	**2,00**	**1,99**	**2,52**	**2,51**	
1	00	**2,36**	**2,40**	**2,51**	**2,53**		
	15	2,40	2,46	2,57	2,54		
	30	2,45	2,49	2,59	2,57		
	45	2,50	2,51	2,60	2,60		Environ de 2,5 degrés.
2	00	2,52	2,52	2,63	2,65		Θ = 0,19
	15	2,57	2,56	2,65	2,68		
	30	2,58	2,56	2,68	2,70		
	45	2,60	2,57	2,68	2,73		
3	00	**2,60**	**2,57**	**2,68**	**2,73**		
1	00	**3,10**	**3,10**	**3,32**	**3,70**	**3,70**	
	15	3,20	3,30	3,45	3,80	3,80	
	30	3,25	3,32	3,50	3,80	3,85	
	45	3,27	3,35	3,50	3,80	3,85	Environ de 3 degrés.
2	00	3,30	3,35	3,51	3,85	3,87	Θ = 0,22.
	15	3,30	3,35	3,51	3,87	3,90	
	30	3,30	3,35	3,55	3,90	3,90	
	45	3,30	3,35	3,55	3,90	3,90	
3	00	**3,30**	**3,35**	**3,55**	**3,90**	**3,90**	
1	00	**3,90**	**3,90**	**3,90**	**3,92**	**3,95**	
	15	3,96	3,91	3,95	3,98	3,97	
	30	4,00	3,92	4,00	4,00	4,00	
	45	4,02	4,00	4,02	4,10	4,10	A 3,9 degrés.
2	00	4,06	4,05	4,10	4,12	4,12	Θ = 0,24.
	15	4,10	4,07	4,12	4,15	4,18	
	30	4,11	4,09	4,15	4,20	4,21	
	45	4,11	4,10	4,15	4,20	4,21	
3	00	**4,11**	**4,10**	**4,15**	**4,20**	**4,21**	

(1) Avant multiplication par la constante du piézomètre.

EXPÉRIENCES SUR L'EAU (Suite et fin)

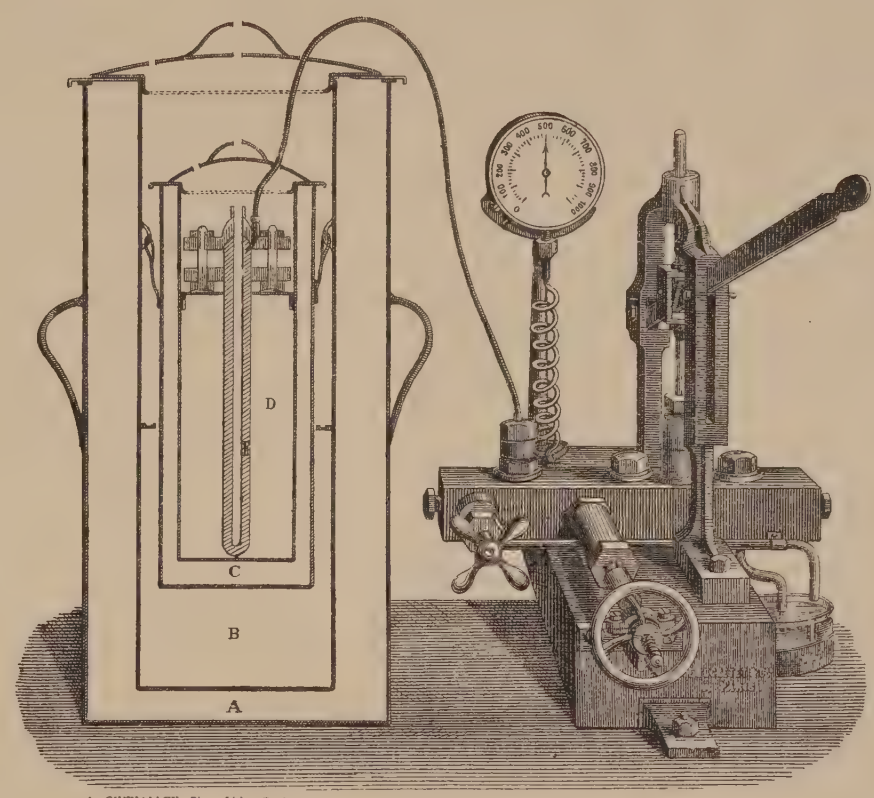
Vagues ascendantes

Minutes	Secondes	I	II	III	IV	V	Moyenne des 5 valeurs de Θ [1]
1	00	**4,00**	**4,00**	**4,05**	**4,10**	**4,10**	
	15	4,01	4,05	4,08	4,15	4,10	
	30	4,05	4,10	4,10	4,15	4,20	
	45	4,15	4,20	4,20	4,22	4,25	A 4 degrés.
2	00	4,20	4,22	4,25	4,28	4,30	Θ = 0,24.
	15	4,25	4,25	4,30	4,30	4,30	
	30	4,25	4,28	4,30	4,32	4,31	
	45	4,25	4,28	4,30	4,32	4,32	
3	00	**4,25**	**4,28**	**4,30**	**4,32**	**4,32**	
1	00	**4,70**	**4,66**	**4,70**	**4,80**	**4,80**	
	15	4,80	4,68	4,71	4,90	4,82	
	30	4,90	4,70	4,80	5,00	4,90	
	45	4,91	4,75	4,85	5,00	4,96	Environ de 5 degrés.
2	00	4,91	4,86	4,90	5,02	4,98	Θ = 0,28.
	15	4,95	4,93	4,95	5,05	5,02	
	30	4,96	5,00	5,00	5,05	5,02	
	45	4,98	5,00	5,00	5,05	5,02	
3	00	**4,98**	**5,00**	**5,00**	**5,05**	**5,02**	
1	00	**7,86**	**7,78**	**7,80**	**7,80**	**7,80**	
	15	8,00	7,80	7,90	7,90	7,90	
	30	8,10	7,90	8,00	8,00	8,00	
	45	8,12	8,00	8,10	8,10	8,10	Environ de 8 degrés.
2	00	8,15	8,10	8,12	8,12	8,11	Θ = 0,34.
	15	8,15	8,11	8,13	8,13	8,11	
	30	8,16	8,13	8,15	8,15	8,12	
	45	8,18	8,18	8,15	8,15	8,12	
3	00	**8,18**	**8,18**	**8,15**	**8,15**	**8,12**	
1	00	**9,90**	**9,80**	**9,80**	**9,80**	**9,90**	
	15	9,95	9,85	9,85	9,90	9,90	
	30	10,00	9,95	9,90	10,00	10,00	
	45	10,10	10,02	10,10	10,10	10,10	Environ de 10 degrés.
2	00	10,20	10,10	10,15	10,18	10,20	Θ = 0,39.
	15	10,20	10,15	10,16	10,20	10,28	
	30	10,25	10,20	10,18	10,20	10,30	
	45	10,25	10,20	10,20	10,20	10,30	
3	00	**10,25**	**10,20**	**10,20**	**10,20**	**10,30**	

(1) Avant la multiplication par la constante du piézomètre.

POMPE

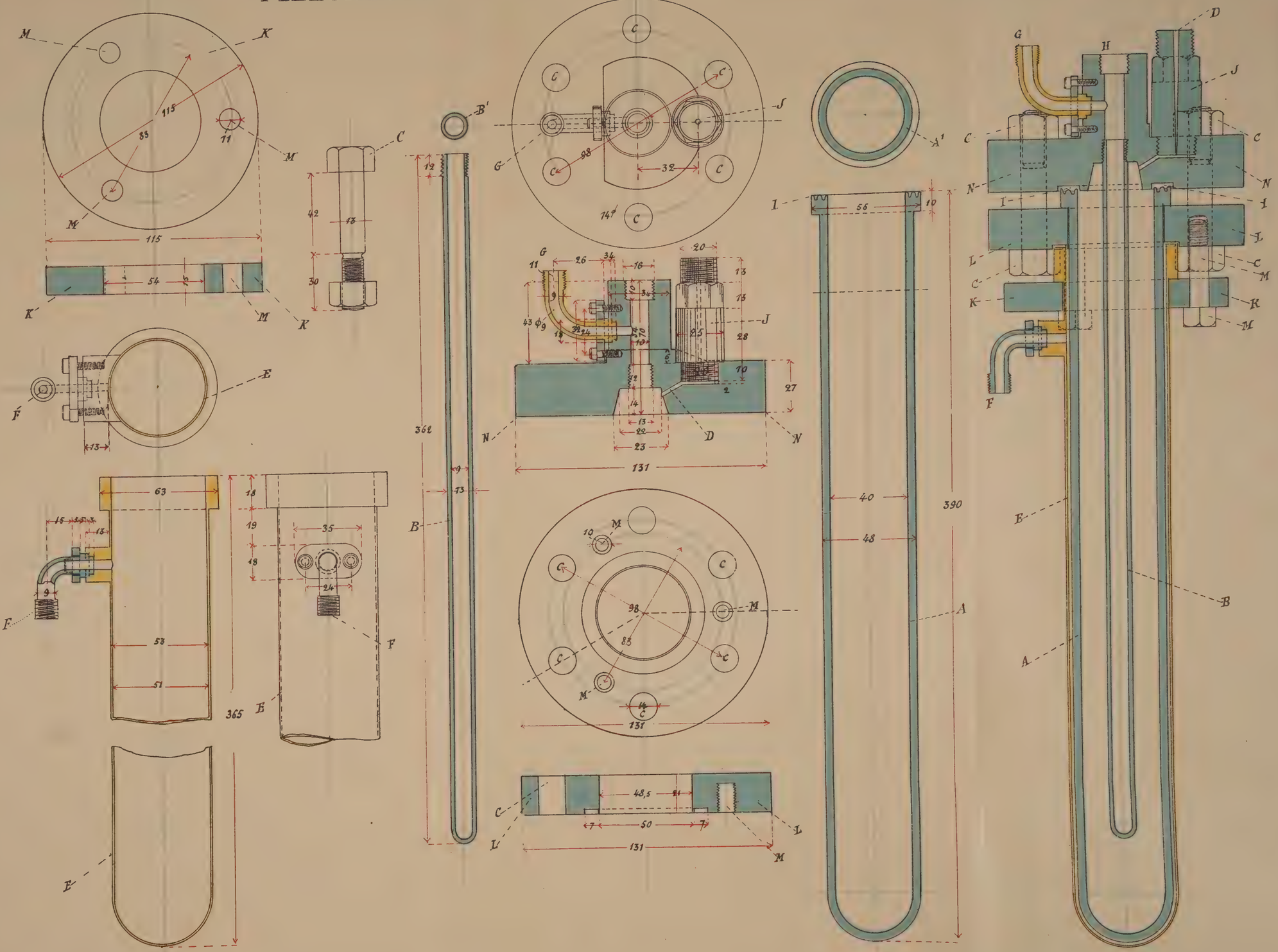
Pl. I



A. CHEVALLEY, Photo-Litho. Genève.

Réduction 1/10 me.

PIEZOMÈTRE



LÉGENDE DE LA PLANCHE II

A. Cylindre d'acier contenant le liquide en expériences.
A'. Idem. (coupe horizontale).
B. Cylindre d'acier contenant le thermomètre.
B'. Idem. (coupe horizontale).
C. Six boulons de fermeture joignant la bride L et la contre bride N en comprimant le cuir en I.
D. Communication avec la pompe.
E. Double enveloppe de laiton.
F. Place du tube capillaire pour démontrer que l'espace E A ne diminue pas.
G. Place du deuxième tube capillaire pour démontrer que H étant fermé, le volume de B ne diminue pas.
H. Vis de fermeture.

Expériences sur la rigidité

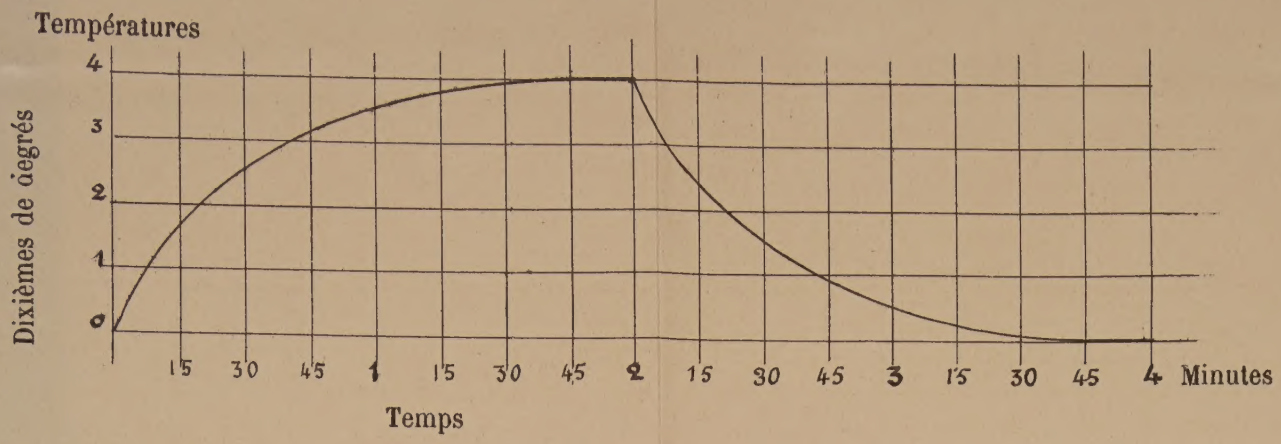
I. Place du cuir.
J. Ajustage de la communication avec la pompe.
K. Bride fixant E à L.
L. Bride à glissement sur A.
M. 3 boulons fixant E à L.
N. Contre bride à laquelle le tube B est vissé.

CALORIMÈTRE .

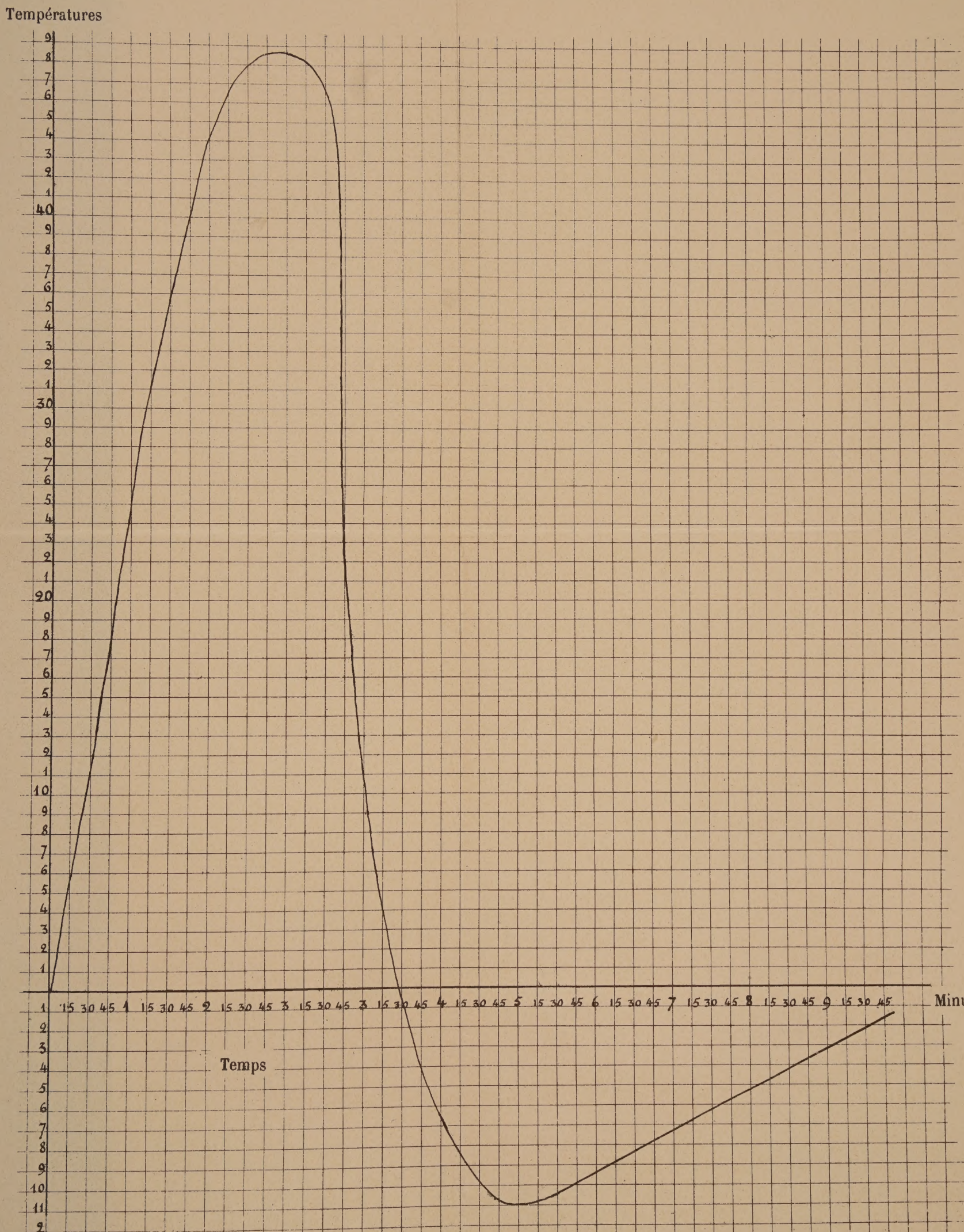
Pl. III.

Echelle

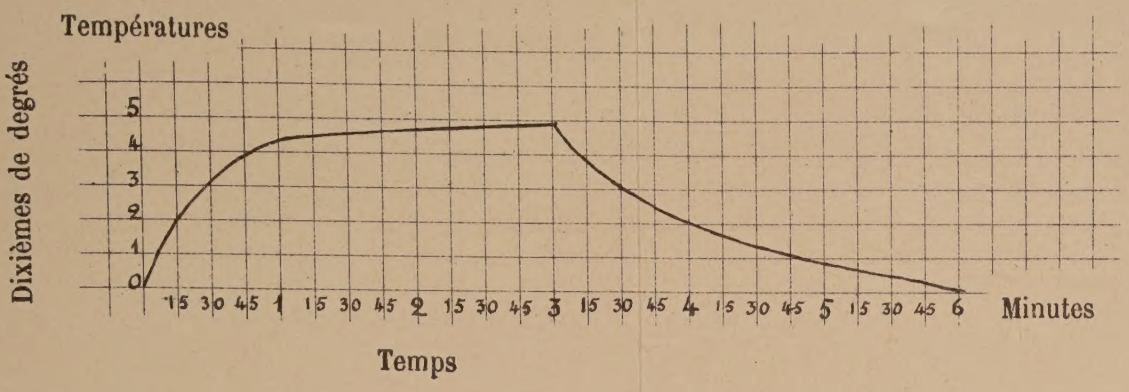
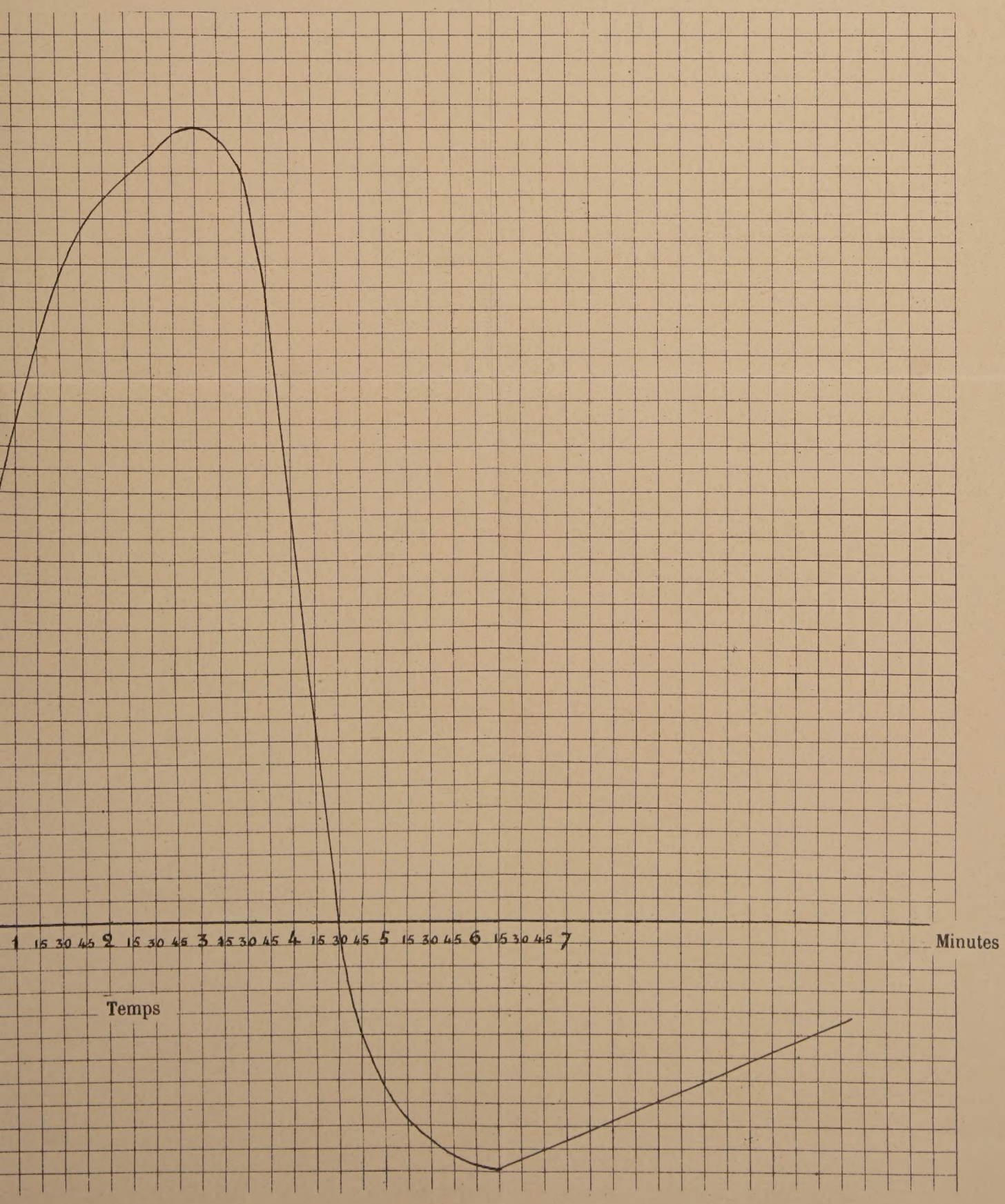
Courbe moyenne de l'eau



Courbe moyenne du chloroforme



Courbe moyenne du mercure



Courbe moyenne de l'alcool